

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 5 年 7 月 2 6 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 5 - 2 1 5 5 6 4

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号

The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

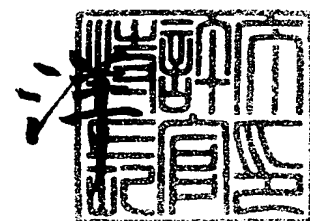
J P 2 0 0 5 - 2 1 5 5 6 4

出 願 人
Applicant(s): 日 本 電 信 電 話 株 式 会 社

2 0 0 5 年 8 月 3 1 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



BEST AVAILABLE COPY

【官 規 則】 付 訂 願
【整理番号】 NTTH175529
【提出日】 平成17年 7月26日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 G01N 1/00
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都千代田区大手町二丁目3番1号 日本電信電話株式会社内
 【氏名】 丸尾 容子
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都千代田区大手町二丁目3番1号 日本電信電話株式会社内
 【氏名】 阪田 晴三
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都千代田区大手町二丁目3番1号 日本電信電話株式会社内
 【氏名】 小川 重男
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都千代田区大手町二丁目3番1号 日本電信電話株式会社内
 【氏名】 中村 二郎
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都千代田区大手町二丁目3番1号 日本電信電話株式会社内
 【氏名】 田中 融
【特許出願人】
 【識別番号】 000004226
 【氏名又は名称】 日本電信電話株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100064621
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 山川 政樹
 【電話番号】 03-3580-0961
【選任した代理人】
 【識別番号】 100067138
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 黒川 弘朗
【選任した代理人】
 【識別番号】 100098394
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 山川 茂樹
【先の出願に基づく優先権主張】
 【出願番号】 特願2004-234430
 【出願日】 平成16年 8月11日
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 006194
 【納付金額】 16,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0205287

【請求項 1】

多孔体及びこの孔内に配置された検知剤と、
前記多孔体の表面を被覆する透光性を備えたガス選択透過膜と
を備え、
前記検知剤は、オゾンガスと反応して可視領域の吸収が変化する色素を含み、
前記ガス選択透過膜は、ビニル基を含む鎖状分子からなる化合物を単量体とした有機高分子から構成されたものである
ことを特徴とするオゾンガスの検知素子。

【請求項 2】

請求項 1 記載のオゾンガスの検知素子において、
前記多孔体は、透明であることを特徴とするオゾンガスの検知素子。

【請求項 3】

請求項 2 記載のオゾンガスの検知素子において、
前記多孔体は、ガラスから構成されたものであることを特徴とするオゾンガスの検知素子。

【請求項 4】

請求項 3 記載のオゾンガスの検知素子において、
前記多孔体の平均孔径は、前記検知剤が入り込める以上の大きさで、かつ 20 nm 未満であることを特徴とするオゾンガスの検知素子。

【請求項 5】

請求項 1 記載のオゾンガスの検知素子において、
前記多孔体は、繊維より構成されたシート状のものであることを特徴とするオゾンガスの検知素子。

【請求項 6】

請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載のオゾンガスの検知素子において、
前記単量体は、アクリル酸、アクリロニトリル、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、塩化ビニル、塩化ビニリデンの少なくとも 1 つである
ことを特徴とするオゾンガスの検知素子。

【請求項 7】

請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載のオゾンガスの検知素子において、
前記有機高分子は共重合体であることを特徴とするオゾンガスの検知素子。

【請求項 8】

請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載のオゾンガスの検知素子において、
前記有機高分子はポリメチルメタクリレートであることを特徴とするオゾンガスの検知素子。

【請求項 9】

請求項 8 記載のオゾンガスの検知素子において、
前記有機高分子は、分子量が 100,000 以上であることを特徴とするオゾンガスの検知素子。

【請求項 10】

請求項 1 ～ 9 のいずれか 1 項に記載のオゾンガスの検知素子において、
前記色素は、インジゴ環を有することを特徴とするオゾンガスの検知素子。

【発明の名称】 オゾンガスの検知素子

【技術分野】

【0001】

本発明は、オゾンガスを検出するために用いられるオゾンガスの検知素子に関するものである。

【背景技術】

【0002】

現在、 NO_x 、SPM (Suspended Particulate Matter)、光化学オキシダントによる大気汚染は、大都市のみならず周辺の地域にまで拡大しており、環境に対する影響が問題とされている。光化学オキシダントは、オゾンなどの強い酸化性を持った物質を主成分とし、工場や事業所や自動車から排出される NO_x や炭化水素などの汚染物質が太陽光線の照射を受けて光化学反応により生成されたものであり、光化学スモッグの原因となっている。

【0003】

日本では、これらの物質について、環境基準が設定されており、各地の一般環境大気測定局において測定されている。例えば、光化学オキシダントは、環境基準として、1時間あたりに測定される平均値が、60 ppb以下となっているが、平成14年において全国1168カ所存在する測定局の中で、環境基準を満たす測定結果が得られている測定局は3局である。

【0004】

これら測定局において、光化学オキシダントは、紫外線吸収法などの自動測定法により測定されている。この自動測定法によるオゾンガス濃度測定によれば、数 ppb の微量なガスの測定が可能であるが、高価であり、かつ精度維持のための整備が常に必要となっている。また、これら装置による自動測定では、常に電力を必要とし、また保守管理が必要なため、維持をするために膨大な経費がかかる。加えて、電源、温度制御された設置環境、及び標準ガスの確保が必要となる。

【0005】

また、環境におけるガス濃度の分布調査や地域環境への影響評価を精度よく行うためには、観測点を多くして全国規模での測定調査を行う必要があるが、上述した自動測定の方法では、多くの観測点に対応させることが、非常に困難である。このため、容易に使用可能な、小型かつ安価なオゾンガス分析装置や簡易測定法が要望されている。

【0006】

また近年、オゾンは、強い殺菌力（酸化力）と、分解した後に酸素になり有害物質が生成されない利点が注目され、水の処理、食品の殺菌、紙の漂白など、様々な産業分野での利用が拡大している。このため、労働環境基準として、オゾン濃度に対して100 ppb、8時間の基準値が設定されている。オゾンを使用する工場においては、オゾン警報機の設置はもちろんであるが、各労働者が、労働基準の範囲内で労働しているかを管理する必要があり、このためには、労働者が携帯できる測定器が必要となる。

【0007】

このような中で、現在、半導体ガスセンサー、固体電解質ガスセンサー、電気化学式ガスセンサー、水晶発振式ガスセンサーなど、幅広くオゾンガス測定技術の開発が進んでいる。しかし、これらは、短時間での応答を評価するために開発されたものであり、測定データの蓄積が必要な監視用に開発されたものは少ない。従って、測定データの蓄積が必要な場合には、常時稼働させておく必要がある。また、例えば半導体センサーの場合、検出部を数100℃に保つ必要があり、常時稼働させるためには多くの電力が常に必要とされる。

【0008】

また、上述したセンサーは、検出感度がサブ ppm 程度であるために、例えば10 ppb のオゾンの測定など、実環境の濃度には対処できない。半導体センサーの中には、10

ppbレベルに反応するものもあるが、狭山山刀は相反に対して非線形であり、更に、センサー個体毎に出力値が大きく異なり、異なるセンサーを用いた場合の比較が容易ではない。また、多くの場合、他ガスによる影響が無視できない。また、検知管式気体測定器を使う方法があるが、この方法についても、測定箇所における短時間での測定を目的として開発されたものであり、測定データの蓄積的な使用は困難である。更に、この方法では、測定者が現場に行かなければならないことや、測定間の色変化の読み取りに、個人差が発生するなどの測定精度上の問題がある。

【0009】

上述したオゾンガスの分析技術に対し、簡便で高感度なオゾンの分析技術として、孔内にオゾンと反応して可視領域の光吸収が変化する色素を備えた多孔体ガラスを検知素子として用いたオゾンガスの測定が提案されている（特許文献1参照）。この技術によれば、大がかりな装置を必要とせず、ppbオーダの高い精度でオゾンガスの測定が可能となっている。また、この技術によれば、測定に要する時間も短く、10分単位でオゾン濃度の蓄積量が測定可能である。

【0010】

【特許文献1】特開2004-144729号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

しかしながら、上述した特許文献1に示された測定方法においては、環境にオゾンと同時に存在する二酸化窒素により、測定が妨害されるという問題があった。二酸化窒素ガスによる測定の妨害は、他のオゾン測定においても問題となっている。

【0012】

本発明は、以上のような問題点を解消するためになされたものであり、二酸化窒素ガスによる妨害を抑制した状態で、かつ蓄積的な使用が可能な状態で、より簡便に精度良くオゾンガスの測定ができるようにすることを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明に係るオゾンガスの検知素子は、多孔体及びこの孔内に配置された検知剤と、多孔体の表面を被覆する透光性を備えたガス選択透過膜とを備え、検知剤は、オゾンガスと反応して可視領域の吸収が変化する色素を含み、ガス選択透過膜は、ビニル基を含む鎖状分子からなる化合物を単量体とした有機高分子から構成されたものである。この検知素子では、二酸化窒素の多孔体の中への侵入が、ガス選択透過膜により抑制される。

【0014】

上記オゾンガスの検知素子において、多孔体は、例えばガラスから構成されるなど、透明である。この場合、多孔体の平均孔径は、検知剤が入り込める以上の大きさで、かつ20nm未満であればよい。また、多孔体は、繊維より構成されたシート状のものであってもよい。

【0015】

上記オゾンガスの検知素子において、単量体は、アクリル酸、アクリロニトリル、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、塩化ビニル、塩化ビニリデンの少なくとも1つであればよい。また、有機高分子は共重合体であってもよい。また、有機高分子はポリメチルメタクリレートであってもよい。この場合、有機高分子は、分子量が100,000以上であればよい。なお、色素は、インジゴ環を有するものである。

【発明の効果】

【0016】

以上説明したように、本発明によれば、ビニル基を含む鎖状分子からなる化合物を単量体（モノマー）とした有機高分子からなる透光性を備えたガス選択透過膜を備えるようにしたので、二酸化窒素が多孔体内に入り込むことが抑制されるようになり、二酸化窒素ガスによる妨害を抑制した状態で、かつ蓄積的な使用が可能な状態で、より簡便に精度良く

オゾンガスの測定が出来るようになるという優れた効果を得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

以下、本発明の実施の形態について図を参照して説明する。図1は、本発明の実施の形態における検知素子102を用いたオゾンガス分析装置の構成例を示す構成図(a)及び一部断面図(b)である。図1(a)に示す分析装置は、発光部101、検知素子102、受光部103、変換増幅部104、A/D変換部105、及び出力検出部106を有する。発光部101は、例えば、中心波長が611nm程度の発光波長を有する橙色LEDである。また、受光部103は、例えば、フォトダイオードであり、例えば、190～1000nmの波長に受光感度がある。また、発光部101と受光部103は、発光部分と受光部分とが対向して配置されている。

【0018】

このような構成の分析装置においては、発光部101から出射された光を、検知素子102に照射し、検知素子102を透過した透過光を受光部103で受光する。検知素子102では、雰囲気中存在していたオゾンガスの濃度に比例して光の透過状態が変化しているので、この変化が、透過光の変化として受光部103により検出される。

【0019】

受光された透過光は、受光部103において光電変換されて信号電流として出力される。出力された信号は、変換増幅部104において増幅されて電流-電圧変換される。電圧に変換された信号は、A/D変換部105においてデジタル信号に変換される。最後に、変換されたデジタル信号が、出力検出部106より検出結果として出力される。

【0020】

次に、検知素子102について、より詳細に説明する。検知素子102は、図1(b)の断面図に示すように、平均孔径が4nmの複数の微細な孔122を備えた多孔質ガラスである多孔体121と、孔122内に設けられた検知剤123と、多孔体121の表面を覆うように形成されたプラスチック被膜からなるガス選択透過膜124とから構成されたものである。多孔体121は、例えば、コーニング社製のバイコール7930を用いることができる。また、多孔体121は、8(mm)×8(mm)で厚さ1(mm)のチップサイズである。なお、多孔体121は、板状に限るものではなく、ファイバ状に形成するようにしてもよい。

【0021】

検知剤123は、色素であるインジゴカルミン2ナトリウム塩と酢酸とを含むものである。このような構成とした検知素子102の孔122内にオゾン(オゾンガス)が進入してくると、進入したオゾンにより検知剤123に含まれるインジゴカルミン2ナトリウム塩のインジゴ環の炭素炭素の二重結合が壊され、可視領域の吸収スペクトルが変化する。従って、検知素子102の色が変化した状態となる。このように、オゾンの存在により検知剤123に含まれる色素が分解されることで、検知素子102を透過する透過光の状態が変化するので、この変化によりオゾンガスの測定が可能となる。

【0022】

加えて、図1に示す検知素子102は、ガス選択透過膜124に覆われているようにしたので、孔122内部への二酸化窒素の進入が抑制されるようになる。この結果、図1に示す検知素子102によれば、二酸化窒素ガスが存在している状態でも、二酸化窒素ガスによる妨害を受けることなく、オゾンの測定が可能となる。

【0023】

ガス選択透過膜124は、例えば、ポリアクリロニトリル、ポリメチルメタクリレートなどのビニル基を含む鎖状分子からなる化合物を単量体とした有機高分子から構成されたものであり、膜厚0.05μm～1μm程度に形成されたものであればよい。1μmを超えてあまり厚くすると、オゾン(オゾンガス)が透過しにくくなる。一方、0.05μm以下に薄くしすぎると、膜の状態が維持しにくくなる。

【0024】

なお、本へ透が透過膜124は、ホフノフル酸、ノフノフル酸、メタクリル酸メチル、塩化ビニル、塩化ビニリデンなどのビニル基を含む鎖状分子からなる化合物を単量体とする有機高分子やこれらを単量体とする共重合体（コポリマ）から構成されていてもよい。共重合体としては、例えば、アクリロニトリルブタジエンスチレン共重合体、スチレンーアクリロニトリル共重合体、塩化ビニルー酢酸ビニル共重合体などがある。また、ガス選択透過膜124は、350～800nmの波長領域において所定値以上の高い透過率を有する材料から構成する。

【0025】

多孔質ガラス（ほう珪酸ガラス）からなる多孔体121は、平均孔径が20nm未満であれば、波長200～2000nmでの透過スペクトルの測定において、350～800nmの範囲の可視光領域で光が透過する。しかしながら、平均孔径が20nmを超えると、可視領域における光透過率が急激に減少する。従って、多孔体121は、平均孔径が20nm未満とした方がよい。特に、波長350～800nmの範囲で透明であればよい。なお、平均孔径は、以降に示す検知剤が入り込める以上の大きさである。ところで、多孔体121の比表面積は重量1g当たり100m²以上である。

【0026】

次に、検知素子102の作製方法について説明する。色素であるインジゴカルミン2ナトリウム塩を水に溶解し、更に酢酸を添加し、インジゴカルミン2ナトリウム塩0.3%、酢酸1Nの水溶液（検知剤溶液）を作製する。次に、上記検知剤溶液を所定の容器に収容し、容器に収容された検知剤溶液に、平均孔径4nmの多孔質ガラスである多孔体121が浸漬された状態とする。浸漬された状態は、例えば、24時間保持する。このことにより、多孔体121の孔122内部に、検知剤溶液が含浸する。

【0027】

24時間浸漬された状態とした後、検知剤溶液中より多孔体121を取り出して風乾する。ある程度に風乾された後、多孔体121を窒素ガス気流中に配置し、この状態を24時間以上保持して乾燥された状態とする。この結果、多孔体121の孔122内部に検知剤123が配置された状態が得られる。このようにして得られた検知素子によれば、オゾンの存在により吸光度が変化し、大気レベルのオゾン（約10～60ppb）の検出が可能である（特許文献1参照）。

【0028】

次に、ポリアクリロニトリルが1%溶解したテトラヒドロフラン溶液に、乾燥した検知素子102が浸漬された状態とする。この状態を30秒間保持した後、テトラヒドロフラン溶液中より検知素子102を引き上げ、検知素子102が風乾された状態とする。この結果、多孔体121の表面がガス選択透過膜124で覆われた検知素子102が得られる。形成したガス選択透過膜124の膜厚は、0.3μmである（段差計の測定結果）。

【0029】

次に、上述した方法により作製した検知素子102を用いたオゾンガスの測定例について説明する。まず、同様に作製した検知素子Aと、プラスチック被膜が形成されていない検知素子Bを用意する。検知素子Aは、検知素子102に同様である。ついで、検出対象の空気に晒す前に、検知素子A、検知素子Bの厚さ方向の吸光度を測定する。

【0030】

次に、オゾンガスが25ppb存在し、二酸化窒素ガスがppb以下でしか存在しない検出対象の空気中に、検知素子A、検知素子Bが10時間晒された状態とする。検出対象の空気中に10時間晒した後、検知素子A、検知素子Bの厚さ方向の吸光度を再度測定する。次に、10時間晒された検知素子A、検知素子Bが、検出対象の空気中に更に10時間晒された状態とする。このように、検出対象の空気中に再度10時間晒した後、検知素子A、検知素子Bの厚さ方向の吸光度を再々度測定する。

【0031】

上述した3回の吸光度の測定（吸光光度分析）結果を図2に示す。図2にはインジゴカルミン2ナトリウム塩の可視領域における吸収極大の波長である600nmにおける吸光

反の变化を小し。黒四角が、検知素子Aの結果を示している。黒丸が、プラスチック被膜が形成されていない検知素子Bの結果を示している。

【0032】

検知素子A、検知素子Bともに、オゾンに晒すことによりオゾン積算値 $250 \text{ ppb} \times \text{hour}$ で吸光度が 0.016 減少している。このように、プラスチック被膜で覆われている検知素子Aにおいても、被膜のない検知素子Bと同様に、オゾンに反応して吸光度が減少し、大気レベルのオゾン（約 $10 \sim 60 \text{ ppb}$ ）の検出が可能である。また、2回目より3回目の方が吸光度の減少が大きく、どちらも蓄積的な使用（測定）が可能であることがわかる。

【0033】

次に、新たな検知素子A及び検知素子Bを用意し、検出対象の空気に晒す前に、検知素子A、検知素子Bの厚さ方向の吸光度を測定する。ついで、 25 ppb の濃度のオゾンが存在し、かつ二酸化窒素が 100 ppb 存在する検出対象の空気中に、検知素子A及び検知素子Bが10時間晒された状態とする。検出対象の空気中に10時間晒した後、検知素子A、検知素子Bの厚さ方向の吸光度を再度測定する。

【0034】

次に、10時間晒した検知素子A、検知素子Bが、検出対象の空気中に更に10時間晒された状態とする。このように、検出対象の空気中に再度10時間晒した後、検知素子A、検知素子Bの厚さ方向の吸光度を再々度測定する。上述した3回の吸光度の測定（吸光度分析）結果を図3に示す。図3にはインジゴカルミン2ナトリウム塩の可視領域における吸収極大の波長である 600 nm における吸光度の変化を示す。黒四角が、検知素子Aの結果を示し、黒丸が、プラスチック被膜が形成されていない検知素子Bの結果を示している。

【0035】

検知素子A、検知素子Bともにオゾンに晒すことにより吸光度が減少しているが、減少量はオゾン積算値 $250 \text{ ppb} \times \text{hour}$ で、検知素子Aでは 0.016 、検知素子Bでは 0.032 となる。このように、検知素子Bでは、図2に示した結果と比較して吸光度の減少量が増加している。これは、同時に含まれている二酸化窒素ガスの影響によるものである。

【0036】

これに対し、検知素子Aでは、上記減少量が図2に示した結果と比較して変化しておらず、二酸化窒素ガスの影響を受けていないことがわかる。以上に示したように、図1に示す検知素子Aによれば、測定対象雰囲気中存在する二酸化窒素が、ガス選択透過膜124により進入しなくなり、二酸化窒素の妨害が抑制された状態でオゾンの検出が可能となっている。

【0037】

次に、検知素子102の他の作製方法について説明する。色素としてインジゴカルミン2ナトリウム塩、リン酸、及びリン酸2水素緩衝液を水に溶解した検知剤溶液を作製する。検知剤溶液におけるインジゴカルミン2ナトリウム塩の濃度は 0.4% 、リン酸及びリン酸二水素ナトリウムの濃度は 50 mmol とする。次に、上記検知剤溶液に、平均孔径 4 nm の多孔質ガラスである多孔体が浸漬された状態とする。浸漬された状態は、例えば、24時間保持する。このことにより、多孔体の孔内部に、検知剤溶液が含浸する。

【0038】

24時間浸漬された状態とした後、検知剤溶液中より上記多孔体を取り出して風乾する。ある程度に風乾された後、多孔体を窒素ガス気流中に配置し、この状態を24時間以上保持して乾燥された状態とする。このようにして得られた検知素子によれば、オゾンの存在により吸光度が変化し、大気レベルのオゾン（約 $10 \sim 60 \text{ ppb}$ ）の検出が可能である。

【0039】

次に、ポリアクリロニトリルが 1% 溶解したテトラヒドロフラン溶液に、乾燥した上記

検知素子が浸漬された状態とする。この状態をより長時間保持した後、ノドノヒドロノノノ溶液中より検知素子を引き上げ、検知素子が風乾された状態とする。この結果、多孔体の表面がガス選択透過膜（プラスチック被膜）で覆われた検知素子Cが得られる。

【0040】

次に、上述した方法により作製した検知素子Cを用いたオゾンガスの測定例について説明する。まず、検知素子Cとともに、ガス選択透過膜が形成されていない検知素子Dを用意する。ついで、検出対象の空気に晒す前に、検知素子C、検知素子Dの厚さ方向の吸光度を測定する。

【0041】

次に、オゾンガスが25ppb存在し、二酸化窒素ガスがppb以下でしか存在しない検出対象の空気中に、検知素子C、検知素子Dが10時間晒された状態とする。検出対象の空気中に10時間晒した後、検知素子C、検知素子Dの厚さ方向の吸光度を再度測定する。次に、10時間晒された検知素子C、検知素子Dが、検出対象の空気中に更に10時間晒された状態とする。このように、検出対象の空気中に再度10時間晒した後、検知素子C、検知素子Dの厚さ方向の吸光度を再々度測定する。

【0042】

上述した3回の吸光度の測定（吸光度分析）結果を図4に示す。図4にはインジゴカルミン2ナトリウム塩の可視領域における吸収極大の波長である600nmにおける吸光度の変化を示す。黒四角が、検知素子Cの結果を示し、黒丸が、ガス選択透過膜が形成されていない検知素子Dの結果を示している。

【0043】

検知素子C、検知素子Dともに、オゾンに晒すことによりオゾン積算値250ppb×hourで吸光度が0.010減少している。このように、ガス選択透過膜で覆われている検知素子Cにおいても、被膜のない検知素子Dと同様に、オゾンに反応して吸光度が減少し、大気レベルのオゾン（約10～60ppb）の検出が可能である。

【0044】

次に、新たな検知素子C及び検知素子Dを用意し、検出対象の空気に晒す前に、検知素子C、検知素子Dの厚さ方向の吸光度を測定する。ついで、25ppbの濃度のオゾンが存在し、かつ二酸化窒素が100ppb存在する検出対象の空気中に、検知素子C及び検知素子Dが10時間晒された状態とする。検出対象の空気中に10時間晒した後、検知素子C、検知素子Dの厚さ方向の吸光度を再度測定する。

【0045】

次に、10時間晒した検知素子C、検知素子Dが、検出対象の空気中に更に10時間晒された状態とする。このように、検出対象の空気中に再度10時間晒した後、検知素子C、検知素子Dの厚さ方向の吸光度を再々度測定する。上述した3回の吸光度の測定（吸光度分析）結果を図5に示す。図5にはインジゴカルミン2ナトリウム塩の可視領域における吸収極大の波長である600nmにおける吸光度の変化を示す。黒四角が、検知素子Cの結果を示し、黒丸が、ガス選択透過膜が形成されていない検知素子Dの結果を示している。

【0046】

検知素子C、検知素子Dともにオゾンに晒すことにより吸光度が減少しているが、減少量はオゾン積算値250ppb×hourで、検知素子Cでは0.010、検知素子Dでは0.020となる。このように、検知素子Dでは、図4に示した結果に比較して吸光度の減少量が増加している。これは、同時に含まれている二酸化窒素ガスの影響によるものである。

【0047】

これに対し、検知素子Cでは、上記減少量が図4に示した結果に比較して変化しておらず、二酸化窒素ガスの影響を受けていないことがわかる。以上に示したように、検知素子Cによれば、測定対象雰囲気中存在する二酸化窒素が、多孔体を覆っているガス選択透過膜により進入しなくなり、二酸化窒素の妨害が抑制された状態でオゾンの検出が可能とな

っている。

【0048】

次に、検知素子102の他の作製方法について説明する。以下では、ガス選択透過膜がポリメチルメタクリレート(PMMA)などのメタクリル樹脂から構成されている場合について説明する。まず、前述同様に、色素であるインジゴカルミン2ナトリウム塩を水に溶解し、更に酢酸を添加し、インジゴカルミン2ナトリウム塩0.3%、酢酸1Nの水溶液(検知剤溶液)を作製する。次に、この検知剤溶液に、平均孔径4nmの多孔質ガラスである多孔体が浸漬された状態とする。浸漬された状態は、例えば、24時間保持する。このことにより、多孔体の孔内部に、検知剤溶液が含浸する。

【0049】

24時間浸漬された状態とした後、検知剤溶液中より上記多孔体を取り出して風乾する。ある程度に風乾された後、多孔体を窒素ガス気流中に配置し、この状態を24時間以上保持して乾燥された状態とする。このようにして得られた検知素子によれば、オゾンの存在により吸光度が変化し、大気レベルのオゾン(約10~120ppb)の検出が可能である。

【0050】

次に、分子量15,000のPMMAが1%溶解した酢酸エチル溶液に、乾燥した上記検知素子が浸漬された状態とする。この状態を30秒間保持した後、酢酸エチル溶液中より検知素子を引き上げ、検知素子が風乾された状態とする。この結果、多孔体の表面が、PMMAからなるガス選択透過膜(プラスチック被膜)で覆われた検知素子Eが得られる。多孔体の表面を覆うガス選択透過膜は、膜厚0.25μm程度に形成される(段差計による測定結果)。

【0051】

次に、上述した方法により作製した検知素子Eを用いたオゾンガスの測定例について説明する。まず、検知素子Eとともに、ガス選択透過膜が形成されていない検知素子Fを用意する。ついで、検出対象の空気に晒す前に、検知素子E、検知素子Fの厚さ方向の吸光度を測定する。

【0052】

次に、オゾンガスが25ppb存在し、二酸化窒素ガスがppb以下でしか存在しない検出対象の空気中に、検知素子E、検知素子Fが10時間晒された状態とする。検出対象の空気中に10時間晒した後、検知素子E、検知素子Fの厚さ方向の吸光度を再度測定する。次に、10時間晒された検知素子E、検知素子Fが、検出対象の空気中に更に10時間晒された状態とする。このように、検出対象の空気中に再度10時間晒した後、検知素子E、検知素子Fの厚さ方向の吸光度を再々度測定する。

【0053】

上述した3回の吸光度の測定(吸光度分析)結果を図6に示す。図6にはインジゴカルミン2ナトリウム塩の可視領域における吸収極大の波長である600nmにおける吸光度の変化を示す。黒四角が、検知素子Eの結果を示し、黒丸が、ガス選択透過膜が形成されていない検知素子Fの結果を示している。

【0054】

検知素子E、検知素子Fともに、オゾンに晒すことによりオゾン積算値250ppb×hourで吸光度が0.016減少している。このように、ガス選択透過膜で覆われている検知素子Eにおいても、被膜のない検知素子Fと同様に、オゾンに反応して吸光度が減少し、大気レベルのオゾン(約10~120ppb)の検出が可能である。また、2回目より3回目の方が吸光度が小さく、蓄積的な使用(測定)が可能であることが示されている。

【0055】

次に、新たな検知素子E及び検知素子Fを用意し、検出対象の空気に晒す前に、検知素子E、検知素子Fの厚さ方向の吸光度を測定する。ついで、25ppbの濃度のオゾンが存在し、かつ二酸化窒素が100ppb存在する検出対象の空気中に、検知素子E及び検

知素子Eが10時間晒された状態とする。検知素子Fの厚さ方向の吸光度を再度測定する。

【0056】

次に、10時間晒した検知素子E、検知素子Fが、検出対象の空气中に更に10時間晒された状態とする。このように、検出対象の空气中に再度10時間晒した後、検知素子E、検知素子Fの厚さ方向の吸光度を再々度測定する。上述した3回の吸光度の測定（吸光度分析）結果を図7に示す。図7にはインジゴカルミン2ナトリウム塩の可視領域における吸収極大の波長である600nmにおける吸光度の変化を示す。黒四角が、検知素子Eの結果を示し、黒丸が、ガス選択透過膜が形成されていない検知素子Fの結果を示している。

【0057】

どちらの検知素子E、検知素子Fともにオゾンに晒すことにより吸光度が減少しているが、減少量はオゾン積算値250ppb×hourで、検知素子Eでは0.024、検知素子Fでは0.032となる。このように、検知素子E及び検知素子Fは、図6に示した結果に比較して吸光度の減少量が増加し、特に検知素子Fの減少量が大きい。これは、同時に含まれている二酸化窒素ガスの影響によるものである。

【0058】

ただし、検知素子Eでは、検知素子Fに比較して上記減少量が少なく、二酸化窒素ガスの影響が低減されていることがわかる。検知素子Fにおける二酸化窒素のオゾンに対する相対感度は0.25、検知素子Eにおける二酸化窒素のオゾンに対する相対感度は0.125となる。また、この場合、ガス選択透過膜がない素子の検出結果との比較により、二酸化窒素の侵入が、50%（ $= (0.024 - 0.016) \div (0.032 - 0.016) \times 100$ ）に低減されていることがわかる。以上に示したように、検知素子Eによれば、測定対象雰囲気中存在する二酸化窒素が、多孔体を覆っているガス選択透過膜により進入しにくくなり、二酸化窒素の妨害が抑制された状態でオゾンの検出が可能となっている。

【0059】

次に、PMMAからなるガス選択透過膜を用いた場合の他の検知素子について説明する。はじめに、素子の作製方法について説明すると、まず、前述同様に、色素であるインジゴカルミン2ナトリウム塩を水に溶解し、更に酢酸を添加し、インジゴカルミン2ナトリウム塩0.3%、酢酸1Nの水溶液（検知剤溶液）を作製する。次に、この検知剤溶液に、平均孔径4nmの多孔質ガラスである多孔体が浸漬された状態とする。浸漬された状態は、例えば、24時間保持する。このことにより、多孔体の孔内部に、検知剤溶液が含浸する。

【0060】

24時間浸漬された状態とした後、検知剤溶液中より上記多孔体を取り出して風乾する。ある程度に風乾された後、多孔体を窒素ガス気流中に配置し、この状態を24時間以上保持して乾燥された状態とする。このようにして得られた検知素子によれば、オゾンの存在により吸光度が変化し、大気レベルのオゾン（約10～120ppb）の検出が可能である。

【0061】

次に、分子量120,000のPMMAが1%溶解した酢酸エチル溶液に、乾燥した上記検知素子が浸漬された状態とする。この状態を30秒間保持した後、酢酸エチル溶液中より検知素子を引き上げ、検知素子が風乾された状態とする。この結果、多孔体の表面が、PMMAからなるガス選択透過膜（プラスチック被膜）で覆われた検知素子Gが得られる。多孔体の表面を覆うガス選択透過膜は、膜厚0.45μm程度に形成される（段差計による測定結果）。

【0062】

次に、上述した方法により作製した検知素子Gを用いたオゾンガスの測定例について説明する。まず、検知素子Gとともに、ガス選択透過膜が形成されていない検知素子Hを用

思われる。ついで、検出対象の空気中に晒す前に、検知素子G、検知素子Hの厚さ方向の吸光度を測定する。

【0063】

次に、オゾンガスが25ppb存在し、二酸化窒素ガスがppb以下でしか存在しない検出対象の空気中に、検知素子G、検知素子Hが10時間晒された状態とする。検出対象の空気中に10時間晒した後、検知素子G、検知素子Hの厚さ方向の吸光度を再度測定する。次に、10時間晒された検知素子G、検知素子Hが、検出対象の空気中に更に10時間晒された状態とする。このように、検出対象の空気中に再度10時間晒した後、検知素子G、検知素子Hの厚さ方向の吸光度を再々度測定する。

【0064】

上述した3回の吸光度の測定（吸光度分析）結果を図8に示す。図8にはインジゴカルミン2ナトリウム塩の可視領域における吸収極大の波長である600nmにおける吸光度の変化を示す。黒四角が、検知素子Gの結果を示し、黒丸が、ガス選択透過膜が形成されていない検知素子Hの結果を示している。

【0065】

検知素子G、検知素子Hともに、オゾンに晒すことによりオゾン積算値250ppb×hourで吸光度が0.016減少している。このように、ガス選択透過膜で覆われている検知素子Gにおいても、被膜のない検知素子Hと同様に、オゾンに反応して吸光度が減少し、大気レベルのオゾン（約10～120ppb）の検出が可能である。また、2回目より3回目の方が吸光度が小さく、蓄積的な使用（測定）が可能であることが示されている。

【0066】

次に、新たな検知素子G及び検知素子Hを用意し、検出対象の空気に晒す前に、検知素子G、検知素子Hの厚さ方向の吸光度を測定する。ついで、25ppbの濃度のオゾンが存在し、かつ二酸化窒素が100ppb存在する検出対象の空気中に、検知素子G及び検知素子Hが10時間晒された状態とする。検出対象の空気中に10時間晒した後、検知素子G、検知素子Hの厚さ方向の吸光度を再度測定する。

【0067】

次に、10時間晒した検知素子G、検知素子Hが、検出対象の空気中に更に10時間晒された状態とする。このように、検出対象の空気中に再度10時間晒した後、検知素子G、検知素子Hの厚さ方向の吸光度を再々度測定する。上述した3回の吸光度の測定（吸光度分析）結果を図9に示す。図9にはインジゴカルミン2ナトリウム塩の可視領域における吸収極大の波長である600nmにおける吸光度の変化を示す。黒四角が、検知素子Gの結果を示し、黒丸が、ガス選択透過膜が形成されていない検知素子Hの結果を示している。

【0068】

検知素子G、検知素子Hともにオゾンに晒すことにより吸光度が減少しているが、減少量はオゾン積算値250ppb×hourで、検知素子Gでは0.017、検知素子Hでは0.032となる。このように、検知素子G及び検知素子Hは、図8に示した結果と比較して吸光度の減少量が増加する。これは、同時に含まれている二酸化窒素ガスの影響によるものである。ただし、検知素子Gでは、図8の結果と比較して、わずかに減少量が増加しているにとどまるが、検知素子Hでは、図8の結果と比較して減少量が大きく増加している。

【0069】

このように、検知素子Gでは、図8の場合と図9の場合とで変化が少なく、二酸化窒素ガスの影響が、検知素子Eと検知素子Fとの比較の場合に対し、より多く低減されていることがわかる。検知素子Hにおける二酸化窒素のオゾンに対する相対感度は0.25、検知素子Gにおける二酸化窒素のオゾンに対する相対感度は0.0156となる。また、この場合、ガス選択透過膜がない素子の検出結果との比較により、二酸化窒素の侵入が、約6%（ $\frac{0.017 - 0.016}{0.032 - 0.016} \times 100$ ）に低減さ

れていることがわかる。以上に示したように、検知素子Jによれば、例えば多汚濁水に存在する二酸化窒素が、多孔体を覆っているガス選択透過膜により進入しにくくなり、二酸化窒素の妨害が抑制された状態でオゾンの検出が可能となっている。また、この効果が、検知素子Eの場合に比較して大きい。

【0070】

次に、PMMAからなるガス選択透過膜を用いた場合の、更に他の検知素子について説明する。はじめに、素子の作製方法について説明すると、まず、前述同様に、色素であるインジゴカルミン2ナトリウム塩を水に溶解し、更に酢酸を添加し、インジゴカルミン2ナトリウム塩0.3%、酢酸1Nの水溶液（検知剤溶液）を作製する。次に、この検知剤溶液に、平均孔径4nmの多孔質ガラスである多孔体が浸漬された状態とする。浸漬された状態は、例えば、24時間保持する。このことにより、多孔体の孔内部に、検知剤溶液が含浸する。

【0071】

24時間浸漬された状態とした後、検知剤溶液中より上記多孔体を取り出して風乾する。ある程度に風乾された後、多孔体を窒素ガス気流中に配置し、この状態を24時間以上保持して乾燥された状態とする。このようにして得られた検知素子によれば、オゾンの存在により吸光度が変化し、大気レベルのオゾン（約10～120ppb）の検出が可能である。

【0072】

次に、分子量960,000のPMMAが1%溶解した酢酸エチル溶液に、乾燥した上記検知素子が浸漬された状態とする。この状態を30秒間保持した後、酢酸エチル溶液中より検知素子を引き上げ、検知素子が風乾された状態とする。この結果、多孔体の表面が、PMMAからなるガス選択透過膜（プラスチック被膜）で覆われた検知素子Iが得られる。多孔体の表面を覆うガス選択透過膜は、膜厚0.5μm程度に形成される（段差計による測定結果）。

【0073】

次に、上述した方法により作製した検知素子Iを用いたオゾンガスの測定例について説明する。まず、検知素子Iとともに、ガス選択透過膜が形成されていない検知素子Jを用意する。ついで、検出対象の空気に晒す前に、検知素子I、検知素子Jの厚さ方向の吸光度を測定する。

【0074】

次に、オゾンガスが25ppb存在し、二酸化窒素ガスがppb以下でしか存在しない検出対象の空気中に、検知素子I、検知素子Jが10時間晒された状態とする。検出対象の空気中に10時間晒した後、検知素子I、検知素子Jの厚さ方向の吸光度を再度測定する。次に、10時間晒された検知素子I、検知素子Jが、検出対象の空気中に更に10時間晒された状態とする。このように、検出対象の空気中に再度10時間晒した後、検知素子I、検知素子Jの厚さ方向の吸光度を再々度測定する。

【0075】

上述した3回の吸光度の測定（吸光度分析）結果を図10に示す。図10にはインジゴカルミン2ナトリウム塩の可視領域における吸収極大の波長である600nmにおける吸光度の変化を示す。黒四角が、検知素子Iの結果を示し、黒丸が、ガス選択透過膜が形成されていない検知素子Jの結果を示している。

【0076】

検知素子I、検知素子Jともに、オゾンに晒すことによりオゾン積算値250ppb×hourで吸光度が0.016減少している。このように、ガス選択透過膜で覆われている検知素子Iにおいても、被膜のない検知素子Jと同様に、オゾンに反応して吸光度が減少し、大気レベルのオゾン（約10～120ppb）の検出が可能である。また、2回目より3回目の方が吸光度が小さく、蓄積的な使用（測定）が可能であることが示されている。

【0077】

次に、新たに検知素子 I 及び検知素子 J を用意し、検出対象の空气中に曝す前に、検知素子 I、検知素子 J の厚さ方向の吸光度を測定する。ついで、25 ppb の濃度のオゾンが存在し、かつ二酸化窒素が 100 ppb 存在する検出対象の空气中に、検知素子 I 及び検知素子 J が 10 時間晒された状態とする。検出対象の空气中に 10 時間晒した後、検知素子 I、検知素子 J の厚さ方向の吸光度を再度測定する。

【0078】

次に、10 時間晒した検知素子 I、検知素子 J が、検出対象の空气中に更に 10 時間晒された状態とする。このように、検出対象の空气中に再度 10 時間晒した後、検知素子 I、検知素子 J の厚さ方向の吸光度を再々度測定する。上述した 3 回の吸光度の測定（吸光度分析）結果を図 11 に示す。図 11 にはインジゴカルミン 2 ナトリウム塩の可視領域における吸収極大の波長である 600 nm における吸光度の変化を示す。黒四角が、検知素子 I の結果を示し、黒丸が、ガス選択透過膜が形成されていない検知素子 J の結果を示している。

【0079】

検知素子 I、検知素子 J とともにオゾンに晒すことにより吸光度が減少しているが、減少量はオゾン積算値 $250 \text{ ppb} \times \text{hour}$ で、検知素子 I では 0.016、検知素子 J では 0.032 となる。このように、検知素子 J では、図 10 に示した結果に比較して吸光度の減少量が増加する。これは、同時に含まれている二酸化窒素ガスの影響によるものである。この場合の、二酸化窒素のオゾンに対する相対感度は 0.25 である。これに対し、検知素子 I では、図 10 の場合と差がない。

【0080】

このように、検知素子 I では、二酸化窒素ガスの影響をほとんど受けていないことがわかる。以上に示したように、検知素子 I によれば、測定対象雰囲気中存在する二酸化窒素が、多孔体を覆っているガス選択透過膜により、ほぼ侵入しない状態となり、二酸化窒素の妨害が抑制された状態でオゾンの検出が可能となっている。以上に説明したように、P MMA からガス選択透過膜が構成されている場合、P MMA の分子量が大きいほど、二酸化窒素の妨害抑制効果が高いことがわかる。上述した、分子量 15,000、分子量 120,000、分子量 960,000 の各々の結果より、分子量 120,000 の場合に、二酸化窒素ガスの侵入が 6 % 程度にまで抑制されていることから、分子量 100,000 以上であれば、二酸化窒素の侵入が 93 % 以上抑制できることになる。

【0081】

ところで、上述では、検知剤 123 を色素であるインジゴカルミン 2 ナトリウム塩から構成したが、これに限るものではない。色素として、インジゴ、インジゴカルミン 2 カリウム塩、インジゴレッドなどを用いるようにしてもよい。

【0082】

次に、比較のために、多孔体 121（図 1）がポリスチレンからなるプラスチック被膜（ポリスチレン被膜）で覆われた検知素子について説明する。はじめに、ポリスチレン被膜で覆われた検知素子の作製について説明する。まず、前述と同様にして孔 122 内部に検知剤 123 が配置された多孔体 121 を用意する。

【0083】

次に、ポリスチレンが 1 % 溶解した酢酸エチル溶液に、乾燥した多孔体 121 が浸漬された状態とし、この状態を 20 秒間保持する。ついで、酢酸溶液中より多孔体 121 を引き上げ、検知素子 102 が風乾された状態とする。この結果、多孔体 121 の表面がポリスチレン被膜で覆われた検知素子が得られる。形成したポリスチレン被膜の膜厚は、0.25 μm である（段差計の測定結果）。

【0084】

次に、上述した方法により作製したポリスチレン膜が被覆された検知素子を用いたオゾンガスの測定例について説明する。まず、同様に作製した検知素子 K と、ポリスチレン被膜が形成されていない検知素子 L を用意する。検知素子 K は、検知素子に同様である。ついで、検出対象の空気に曝す前に、検知素子 K、検知素子 L の厚さ方向の吸光度を測定す

る。

【0085】

次に、オゾンガスが25ppb存在し、二酸化窒素ガスがppb以下でしか存在しない検出対象の空気中に、検知素子K、検知素子Lが10時間晒された状態とする。検出対象の空気中に10時間晒した後、検知素子K、検知素子Lの厚さ方向の吸光度を再度測定する。次に、10時間晒された検知素子K、検知素子Lが、検出対象の空気中に更に10時間晒された状態とする。このように、検出対象の空気中に再度10時間晒した後、検知素子K、検知素子Lの厚さ方向の吸光度を再々度測定する。

【0086】

上述した3回の吸光度の測定（吸光度分析）結果を図12に示す。図12にはインジゴカルミン2ナトリウム塩の可視領域における吸収極大の波長である600nmにおける吸光度の変化を示す。黒四角が、検知素子Kの結果を示し、黒丸が、ポリスチレン被膜が形成されていない検知素子Lの結果を示している。

【0087】

検知素子K、検知素子Lともに、オゾンに晒すことによりオゾン積算値250ppb×hourで吸光度が0.016減少している。このように、ポリスチレン被膜で覆われている検知素子Kにおいても、被膜のない検知素子Lと同様に、オゾンに反応して吸光度が減少し、大気レベルのオゾン（約10～60ppb）の検出が可能である。また、2回目より3回目の方が吸光度の減少が大きく、どちらも蓄積的な使用（測定）が可能であることがわかる。

【0088】

次に、新たな検知素子K及び検知素子Lを用意し、検出対象の空気に晒す前に、検知素子K、検知素子Lの厚さ方向の吸光度を測定する。ついで、25ppbの濃度のオゾンが存在し、かつ二酸化窒素が100ppb存在する検出対象の空気中に、検知素子K及び検知素子Lが10時間晒された状態とする。検出対象の空気中に10時間晒した後、検知素子K、検知素子Lの厚さ方向の吸光度を再度測定する。

【0089】

次に、10時間晒した検知素子K、検知素子Lが、検出対象の空気中に更に10時間晒された状態とする。このように、検出対象の空気中に再度10時間晒した後、検知素子K、検知素子Lの厚さ方向の吸光度を再々度測定する。上述した3回の吸光度の測定（吸光度分析）結果を図13に示す。図13にはインジゴカルミン2ナトリウム塩の可視領域における吸収極大の波長である600nmにおける吸光度の変化を示す。黒四角が、検知素子Kの結果を示し、黒丸が、ポリスチレン被膜が形成されていない検知素子Lの結果を示している。

【0090】

検知素子K、検知素子Lともに、オゾンに晒すことにより吸光度が減少している。しかしながら、減少量はオゾン積算量250ppb×hourで、検知素子K、検知素子Lともに0.032と同一である。これは、測定対象の空気に含まれている二酸化窒素ガスの影響であり、検知素子K、検知素子Lともに二酸化窒素ガスの影響を受けている。このように、ポリスチレン被膜では、選択透過性の効果が得られない。

【0091】

次に、ポリスチレンを用いた場合の他の比較について説明する。はじめに、ポリスチレン被膜で覆われた他の検知素子の作製について説明する。まず、前述と同様にして孔の内部に検知剤が配置された多孔体121を用意する。次に、分子量250,000のポリスチレンが1%溶解した酢酸エチル溶液に、乾燥した多孔体121が浸漬された状態とし、この状態を30秒間保持する。ついで、酢酸溶液中より多孔体121を引き上げ、検知素子102が風乾された状態とする。この結果、多孔体121の表面がポリスチレン被膜で覆われた検知素子が得られる。形成したポリスチレン被膜の膜厚は、0.45μmである（段差計の測定結果）。

【0092】

次に、上述した方法により作製したポリヘプタレン膜が形成された検知素子を用いたオゾンガスの測定例について説明する。まず、同様に作製した検知素子Mと、ポリスチレン被膜が形成されていない検知素子Nを用意する。検知素子Mは、検知素子に同様である。ついで、検出対象の空気に晒す前に、検知素子M、検知素子Nの厚さ方向の吸光度を測定する。

【0093】

次に、オゾンガスが25ppb存在し、二酸化窒素ガスがppb以下でしか存在しない検出対象の空気中に、検知素子M、検知素子Nが10時間晒された状態とする。検出対象の空気中に10時間晒した後、検知素子M、検知素子Nの厚さ方向の吸光度を再度測定する。次に、10時間晒された検知素子M、検知素子Nが、検出対象の空気中に更に10時間晒された状態とする。このように、検出対象の空気中に再度10時間晒した後、検知素子M、検知素子Nの厚さ方向の吸光度を再々度測定する。

【0094】

上述した3回の吸光度の測定（吸光度分析）結果を図14に示す。図14にはインジゴカルミン2ナトリウム塩の可視領域における吸収極大の波長である600nmにおける吸光度の変化を示す。黒四角が、検知素子Mの結果を示し、黒丸が、ポリスチレン被膜が形成されていない検知素子Nの結果を示している。

【0095】

検知素子M、検知素子Nともに、オゾンに晒すことによりオゾン積算値250ppb×hourで吸光度が0.016減少している。このように、ポリスチレン被膜で覆われている検知素子Mにおいても、被膜のない検知素子Nと同様に、オゾンに反応して吸光度が減少し、大気レベルのオゾン（約10～60ppb）の検出が可能である。また、2回目より3回目の方が吸光度の減少が大きく、どちらも蓄積的な使用（測定）が可能であることがわかる。

【0096】

次に、新たな検知素子M及び検知素子Nを用意し、検出対象の空気に晒す前に、検知素子M、検知素子Nの厚さ方向の吸光度を測定する。ついで、25ppbの濃度のオゾンが存在し、かつ二酸化窒素が100ppb存在する検出対象の空気中に、検知素子M及び検知素子Nが10時間晒された状態とする。検出対象の空気中に10時間晒した後、検知素子M、検知素子Nの厚さ方向の吸光度を再度測定する。

【0097】

次に、10時間晒した検知素子M、検知素子Nが、検出対象の空気中に更に10時間晒された状態とする。このように、検出対象の空気中に再度10時間晒した後、検知素子M、検知素子Nの厚さ方向の吸光度を再々度測定する。上述した3回の吸光度の測定（吸光度分析）結果を図15に示す。図15にはインジゴカルミン2ナトリウム塩の可視領域における吸収極大の波長である600nmにおける吸光度の変化を示す。黒四角が、検知素子Mの結果を示し、黒丸が、ポリスチレン被膜が形成されていない検知素子Nの結果を示している。

【0098】

検知素子M、検知素子Nともに、オゾンに晒すことにより吸光度が減少している。しかしながら、減少量はオゾン積算量250ppb×hourで、検知素子M、検知素子Nともに0.032と同一である。これは、測定対象の空気に含まれている二酸化窒素ガスの影響であり、検知素子M、検知素子Nともに二酸化窒素ガスの影響を受けている。このように、前述した比較の例と同様であり、ポリスチレン被膜では、選択透過性の効果が得られない。

【0099】

次に、比較のために、多孔体121（図1）がポリビニルアルコールからなるプラスチック被膜（ポリビニルアルコール被膜）で覆われた検知素子について説明する。はじめに、ポリビニルアルコール被膜で覆われた検知素子の作製について説明する。まず、前述と同様にして孔122内部に検知剤123が配置された多孔体121を用意する。

次に、ポリビニルアルコールが1%溶解した温水に、乾燥した多孔体121が浸漬された状態とし、この状態を20秒間保持する。ついで、温水中より多孔体121を引き上げ、検知素子102が風乾された状態とする。この結果、多孔体121の表面がポリビニルアルコール被膜で覆われた検知素子が得られる。形成したポリビニルアルコール被膜の膜厚は、 $0.2\mu\text{m}$ である（段差計の測定結果）。

【 0 1 0 1 】

次に、上述した方法により作製したポリビニルアルコール膜が被覆された検知素子を用いたオゾンガスの測定例について説明する。まず、同様に作製した検知素子Oと、ポリビニルアルコール被膜が形成されていない検知素子Pを用意する。検知素子Oは、検知素子と同様である。ついで、検出対象の空気に晒す前に、検知素子O、検知素子Pの厚さ方向の吸光度を測定する。

【 0 1 0 2 】

次に、オゾンガスが25ppb存在し、二酸化窒素ガスがppb以下でしか存在しない検出対象の空気中に、検知素子O、検知素子Pが10時間晒された状態とする。検出対象の空気中に10時間晒した後、検知素子O、検知素子Pの厚さ方向の吸光度を再度測定する。次に、10時間晒された検知素子O、検知素子Pが、検出対象の空気中に更に10時間晒された状態とする。このように、検出対象の空気中に再度10時間晒した後、検知素子O、検知素子Pの厚さ方向の吸光度を再々度測定する。

【 0 1 0 3 】

上述した3回の吸光度の測定（吸光光度分析）結果を図16に示す。図16にはインジゴカルミン2ナトリウム塩の可視領域における吸収極大の波長である600nmにおける吸光度の変化を示す。黒四角が、検知素子Oの結果を示し、黒丸が、ポリビニルアルコール被膜が形成されていない検知素子Pの結果を示している。

【 0 1 0 4 】

検知素子O、検知素子Pともに、オゾンに晒すことによりオゾン積算値 $250\text{ppb}\times\text{hour}$ で吸光度が0.016減少している。このように、ポリビニルアルコール被膜で覆われている検知素子Oにおいても、被膜のない検知素子Pと同様に、オゾンに反応して吸光度が減少し、大気レベルのオゾン（約10～60ppb）の検出が可能である。また、2回目より3回目の方が吸光度の減少が大きく、どちらも蓄積的な使用（測定）が可能であることがわかる。

【 0 1 0 5 】

次に、新たな検知素子O及び検知素子Pを用意し、検出対象の空気に晒す前に、検知素子O、検知素子Pの厚さ方向の吸光度を測定する。ついで、25ppbの濃度のオゾンが存在し、かつ二酸化窒素が100ppb存在する検出対象の空気中に、検知素子O及び検知素子Pが10時間晒された状態とする。検出対象の空気中に10時間晒した後、検知素子O、検知素子Pの厚さ方向の吸光度を再度測定する。

【 0 1 0 6 】

次に、10時間晒した検知素子O、検知素子Pが、検出対象の空気中に更に10時間晒された状態とする。このように、検出対象の空気中に再度10時間晒した後、検知素子O、検知素子Pの厚さ方向の吸光度を再々度測定する。上述した3回の吸光度の測定（吸光光度分析）結果を図17に示す。図17にはインジゴカルミン2ナトリウム塩の可視領域における吸収極大の波長である600nmにおける吸光度の変化を示す。黒四角が、検知素子Oの結果を示し、黒丸が、ポリビニルアルコール被膜が形成されていない検知素子Pの結果を示している。

【 0 1 0 7 】

検知素子O、検知素子Pともに、オゾンに晒すことにより吸光度が減少している。しかしながら、減少量はオゾン積算量 $250\text{ppb}\times\text{hour}$ で、検知素子O、検知素子Pともに0.032と同一である。これは、同時に含まれている二酸化窒素ガスの影響によるものと考えられる。このように、ポリビニルアルコール被膜では、オゾン（オゾンガス）

二酸化窒素系（二酸化窒素系々々）への透過が透過性の効率が得られない。

【0108】

ところで、膜厚 $25\mu\text{m}$ のポリアクリロニトリル膜は、酸素の透過度が $12\text{ml}/\text{m}^2\cdot 24\text{h}/\text{atm}$ であり、二酸化炭素の透過度が $25\text{ml}/\text{m}^2\cdot 24\text{h}/\text{atm}$ であり、水蒸気(H_2O)の透過度が $82\text{ml}/\text{m}^2\cdot 24\text{h}/\text{atm}$ と測定されている（プラスチック材料の各種特性の試験法と評価結果(5)、プラスチック Vol. 51 (6), 119 (2002)）。また、膜厚 $50\mu\text{m}$ のPMMA膜は、酸素の透過度が $150\text{ml}/\text{m}^2\cdot 24\text{h}/\text{atm}$ であり、水蒸気(H_2O)の透過度が $41\text{ml}/\text{m}^2\cdot 24\text{h}/\text{atm}$ と測定されている（プラスチック材料の各種特性の試験法と評価結果(5)、プラスチック Vol. 51 (6), 119 (2002)）。

【0109】

一方、膜厚 $25\mu\text{m}$ のポリスチレン膜は、酸素の透過度が $8100\text{ml}/\text{m}^2\cdot 24\text{h}/\text{atm}$ であり、二酸化炭素の透過度が $37000\text{ml}/\text{m}^2\cdot 24\text{h}/\text{atm}$ であり、水蒸気の透過度が $120\text{ml}/\text{m}^2\cdot 24\text{h}/\text{atm}$ と測定されている（プラスチック材料の各種特性の試験法と評価結果(5)、プラスチック Vol. 51 (6), 119 (2002)）。また、膜厚 $25\mu\text{m}$ のポリビニルアルコール膜は、水蒸気の透過度が $4400\text{ml}/\text{m}^2\cdot 24\text{h}/\text{atm}$ と測定されている。また、膜厚 $25\mu\text{m}$ のポリ塩化ビニル膜は、酸素の透過度が $125\text{ml}/\text{m}^2\cdot 24\text{h}/\text{atm}$ であり、二酸化炭素の透過度が $760\text{ml}/\text{m}^2\cdot 24\text{h}/\text{atm}$ であり、水蒸気の透過度が $45\text{ml}/\text{m}^2\cdot 24\text{h}/\text{atm}$ と測定されている（プラスチック材料の各種特性の試験法と評価結果(5)、プラスチック Vol. 51 (6), 119 (2002)）。

【0110】

これらのプラスチック被膜の中で、前述したようにポリアクリロニトリル膜、ポリ塩化ビニル膜、及びPMMA膜は、図1に示すガス選択透過膜124として用いることが可能であり、孔122内部への二酸化窒素ガスの進入を抑制できる。これに対し、ポリスチレン膜及びポリビニルアルコール膜については、前述したように、二酸化窒素（二酸化窒素ガス）の進入を抑制する傾向が観察されていない。ポリスチレンは、環状構造を持ち、極性があまりないため、二酸化窒素が透過しやすいものと考えられる。また、ポリビニルアルコール膜では、この材料が水溶性を有しているため、オゾンガスと二酸化窒素ガスとの選択透過性が得られないものと考えられる。

【0111】

次に、本発明の実施の形態における他の検知素子について説明する。図18は、本発明の実施の形態における検知素子202を用いたオゾンガス分析装置の構成例を示す構成図である。図18に示す分析装置は、発光部201、検知素子202、受光部203、変換増幅部204、A/D変換部205、及び出力検出部206を有する。発光部201は、例えば、中心波長が 611nm 程度の発光波長を有する橙色LEDである。また、受光部203は、例えば、フォトダイオードであり、例えば、 $190\sim 1000\text{nm}$ の波長に受光感度がある。また、受光部203は、検知素子202を反射した発光部201からの光源光が入射されるように配置され、発光部201と受光部203とは、検知素子202に対して同じ側に配置されている。

【0112】

このような構成の分析装置においては、発光部201から出射された光を、検知素子202に照射し、検知素子202を反射した反射光を受光部203で受光する。検知素子202では、雰囲気中存在していたオゾンガスの濃度に比例して光の反射状態が変化しているので、この変化が、反射光の変化として受光部203により検出される。

【0113】

受光された反射光は、受光部203において光電変換されて信号電流として出力される。出力された信号は、変換増幅部204において増幅されて電流-電圧変換される。電圧に変換された信号は、A/D変換部205においてデジタル信号に変換される。最後に、変換されたデジタル信号が、出力検出部206より検出結果として出力される。

次に、検知素子 2 0 2 について、より詳細に説明する。検知素子 2 0 2 は、例えば、セルロースなどの繊維より構成されたシート状の多孔体から構成されたものである。また、検知素子 2 0 2 は、一方の面に反射面が形成された検知素子 1 0 2 同様の多孔質ガラスより構成されていてもよい。また、検知素子 2 0 2 は、光透過性が抑制された多孔質ガラスから構成されていてもよい。検知素子 2 0 2 は、複数の孔内に担持された検知剤の色の変化が、反射により確認可能なものであればよい。検知素子 2 0 2 は、これらのように複数の孔を備えた多孔体を担体としてこの孔内に前述同様の検知剤が配置され、また、表面がガス選択透過膜 2 2 1 に覆われているものである。なお、上記検知剤は、例えば、色素であるインジゴカルミン 2 ナトリウム塩と酢酸とを含むものである。

【 0 1 1 5 】

このような構成とした検知素子 2 0 2 の孔の内部にオゾン（オゾンガス）が進入してくると、進入したオゾンにより検知剤に含まれるインジゴカルミン 2 ナトリウム塩のインジゴ環の炭素炭素の二重結合が壊され、可視領域の吸収スペクトルが変化する。従って、検知素子 2 0 2 の色が変わった状態となる。このように、オゾンの存在により検知剤に含まれる色素が分解されることで、検知素子 2 0 2 を反射する反射光の状態が変わるので、この変化によりオゾンガスの測定が可能となる。

【 0 1 1 6 】

加えて、図 1 8 に示す検知素子 2 0 2 は、ガス選択透過膜 2 2 1 に覆われているようにしたので、検知素子 2 0 2 の孔の内部への二酸化窒素の進入が抑制されるようになる。ガス選択透過膜 2 2 1 は、図 1 (b) に示すガス選択透過膜 1 2 4 と同様である。この結果、図 1 8 に示す検知素子 2 0 2 によれば、図 1 に示す検知素子 1 0 2 と同様に、二酸化窒素ガスが存在している状態でも、二酸化窒素ガスによる妨害を受けることなく、オゾンの測定が可能となる。

【 0 1 1 7 】

次に、検知素子 2 0 2 の作製方法例について説明する。色素であるインジゴカルミン 2 ナトリウム塩を水に溶解し、更に酢酸を添加し、インジゴカルミン 2 ナトリウム塩 0.1 %、酢酸 1 N の水溶液（検知剤溶液）を作製する。次に、上記検知剤溶液を所定の容器に収容し、容器に収容された検知剤溶液に、例えば、アドバンテック（東洋濾紙株式会社）製のセルロース濾紙（No. 2）からなる多孔体が浸漬された状態とする。浸漬された状態は、例えば、24 時間保持する。このことにより、上記多孔体の孔の内部に、検知剤溶液が含浸する。

【 0 1 1 8 】

24 時間浸漬された状態とした後、検知剤溶液中より多孔体（濾紙）を取り出して風乾する。ある程度に風乾された後、多孔体を窒素ガス気流中に配置し、この状態を 24 時間以上保持して乾燥された状態とする。この結果、多孔体の孔内部に検知剤が配置された状態が得られる。このようにして得られた検知素子によれば、オゾンの存在により光の反射の状態が変化し、大気レベルのオゾン（約 10 ~ 60 p p b）の検出が可能である。

【 0 1 1 9 】

次に、分子量 960,000 の PMMA が 10 % 溶解した酢酸エチル溶液に、乾燥した検知素子 2 0 2 が浸漬された状態とする。この状態を 30 秒間保持した後、酢酸エチル溶液中より検知素子 2 0 2 を引き上げ、検知素子 2 0 2 が風乾された状態とする。この結果、多孔体の表面がガス選択透過膜 2 2 1 で覆われた検知素子 2 0 2 が得られる。

【 0 1 2 0 】

次に、上述した方法により作製した検知素子 Q（検知素子 2 0 2）を用いたオゾンガスの測定例について説明する。まず、検知素子 Q とともに、ガス選択透過膜が形成されていない検知素子 R を用意する。ついで、検出対象の空気に晒す前に、検知素子 Q、検知素子 R の反射率を測定する。ここで、以降では、反射率のマイナス log をとったものを、検知素子の反射吸光度と定義する。

【 0 1 2 1 】

次に、オゾンが検知素子Q、検知素子Rに晒され、二酸化窒素が検知素子Q、検知素子Rに晒され、検出対象の空気中に、検知素子Q、検知素子Rが10時間晒された状態とする。検出対象の空気中に10時間晒した後、検知素子Q、検知素子Rの反射吸光度を再度測定する。次に、10時間晒された検知素子Q、検知素子Rが、検出対象の空気中に更に10時間晒された状態とする。このように、検出対象の空気中に再度10時間晒した後、検知素子Q、検知素子Rの反射吸光度を再々度測定する。

【0122】

上述した3回の反射吸光度の測定の結果を図19に示す。図19には、インジゴカルミン2ナトリウム塩の可視領域における吸収極大の波長である610nmにおける吸光度の変化を示す。検知素子Q、検知素子Rの場合、検知剤の担体が紙であり、色の変化を反射で測定しているため、吸収極大波長が610nm程度となる。なお、図19においては、黒四角が、検知素子Qの結果を示し、黒丸が、ガス選択透過膜が形成されていない検知素子Rの結果を示している。

【0123】

検知素子Q、検知素子Rともに、オゾンに晒すことによりオゾン積算値500ppb×hourで反射吸光度が0.022減少している。このように、ガス選択透過膜で覆われている検知素子Qにおいても、被膜のない検知素子Rと同様に、オゾンに反応して吸光度が減少し、大気レベルのオゾン（約10～120ppb）の検出が可能である。また、2回目より3回目の方が反射吸光度が小さく、蓄積的な使用（測定）が可能であることが示されている。

【0124】

次に、新たな検知素子Q及び検知素子Rを用意し、検出対象の空気に晒す前に、検知素子Q、検知素子Rの反射吸光度を測定する。ついで、50ppbの濃度のオゾンが存在し、かつ二酸化窒素が100ppb存在する検出対象の空気中に、検知素子Q及び検知素子Rが10時間晒された状態とする。検出対象の空気中に10時間晒した後、検知素子Q、検知素子Rの反射吸光度を再度測定する。

【0125】

次に、10時間晒した検知素子Q、検知素子Rが、検出対象の空気中に更に10時間晒された状態とする。このように、検出対象の空気中に再度10時間晒した後、検知素子Q、検知素子Rの反射吸光度を再々度測定する。上述した3回の反射吸光度の測定（吸光度分析）結果を図20に示す。図20には、インジゴカルミン2ナトリウム塩の可視領域における吸収極大の波長である610nmにおける吸光度の変化を示す。黒四角が、検知素子Qの結果を示し、黒丸が、ガス選択透過膜が形成されていない検知素子Rの結果を示している。

【0126】

検知素子Q、検知素子Rともにオゾンに晒すことにより吸光度が減少しているが、減少量はオゾン積算値500ppb×hourで、検知素子Qでは0.022、検知素子Rでは0.026となる。このように、検知素子Rでは、図19に示した結果に比較して吸光度の減少量が増加する。これは、検出対象に同時に含まれている二酸化窒素ガスの影響によるものである。この場合の、二酸化窒素のオゾンに対する相対感度は0.1である。これに対し、検知素子Qでは、図19の場合と差がない。

【0127】

このように、検知素子Qでは、二酸化窒素ガスの影響をほとんど受けていないことがわかる。以上に示したように、検知素子Qによれば、測定対象雰囲気中存在する二酸化窒素が、多孔体であるセルロース濾紙を覆っているガス選択透過膜により、ほぼ侵入しない状態となり、二酸化窒素の妨害が抑制された状態でオゾンの検出が可能となっている。

【0128】

なお、上述では、セルロース濾紙を例に説明したが、これに限るものではない。例えば、ナイロンやポリエステルなどの他の繊維より構成されたシート状のもの（不織布など）であっても、多孔体として用いることが可能である。また、上述したように反射の状態の

多化を元る場合、検知剤の半体となる多孔体は、口口であることが好適であるが、これに限るものではない。インジゴカルミンなどインジゴ環を有する色素で染色された状態の色の変化が確認可能であれば、他の色の状態であってもよい。

【図面の簡単な説明】

【0129】

【図1】 本発明の実施の形態における検知素子を用いたオゾンガス分析装置の構成例を示す構成図（a）及び一部断面図（b）である。

【図2】 検知素子の吸光度測定結果を示す特性図である。

【図3】 検知素子の吸光度測定結果を示す特性図である。

【図4】 検知素子の吸光度測定結果を示す特性図である。

【図5】 検知素子の吸光度測定結果を示す特性図である。

【図6】 検知素子の吸光度測定結果を示す特性図である。

【図7】 検知素子の吸光度測定結果を示す特性図である。

【図8】 検知素子の吸光度測定結果を示す特性図である。

【図9】 検知素子の吸光度測定結果を示す特性図である。

【図10】 検知素子の吸光度測定結果を示す特性図である。

【図11】 検知素子の吸光度測定結果を示す特性図である。

【図12】 検知素子の吸光度測定結果を示す特性図である。

【図13】 検知素子の吸光度測定結果を示す特性図である。

【図14】 検知素子の吸光度測定結果を示す特性図である。

【図15】 検知素子の吸光度測定結果を示す特性図である。

【図16】 検知素子の吸光度測定結果を示す特性図である。

【図17】 検知素子の吸光度測定結果を示す特性図である。

【図18】 本発明の実施の形態における他の検知素子を用いたオゾンガス分析装置の構成例を示す構成図である。

【図19】 検知素子の吸光度測定結果を示す特性図である。

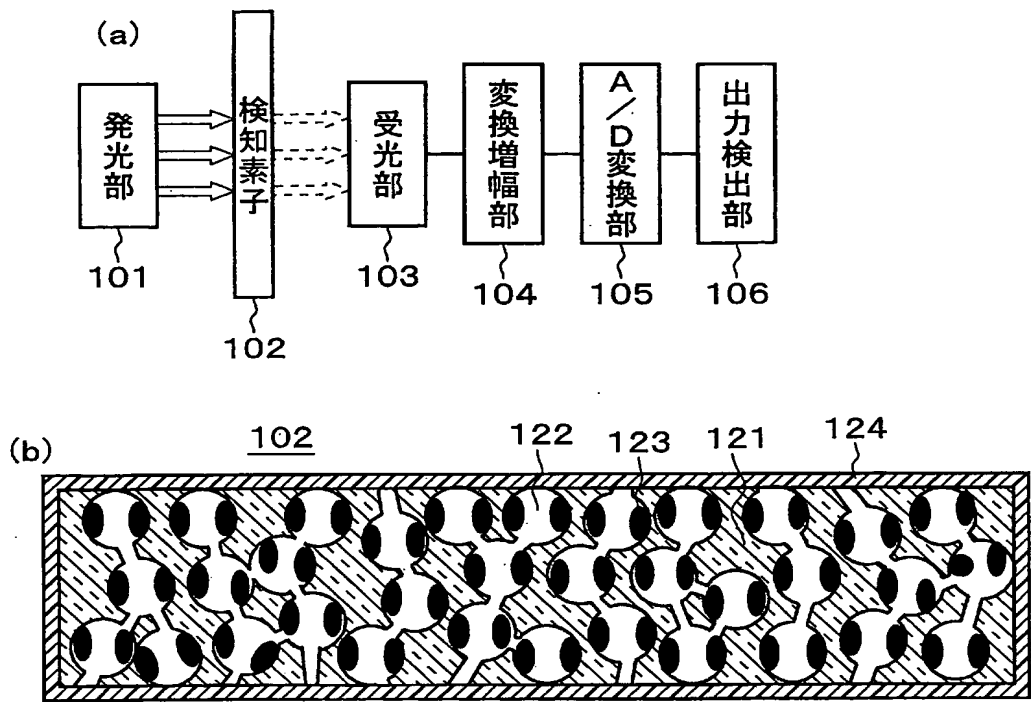
【図20】 検知素子の吸光度測定結果を示す特性図である。

【符号の説明】

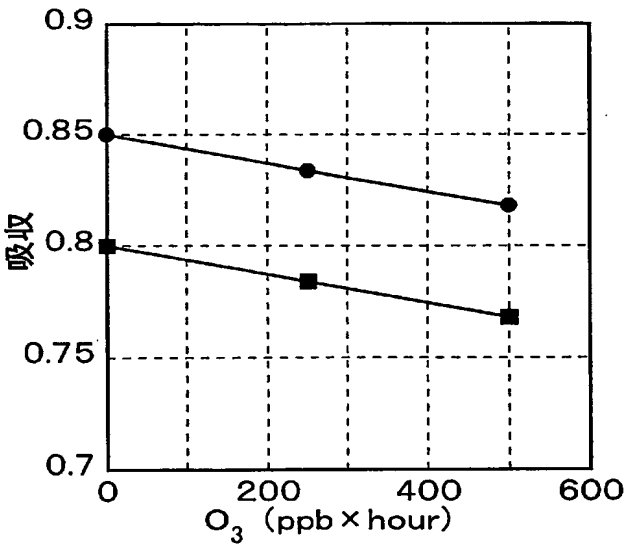
【0130】

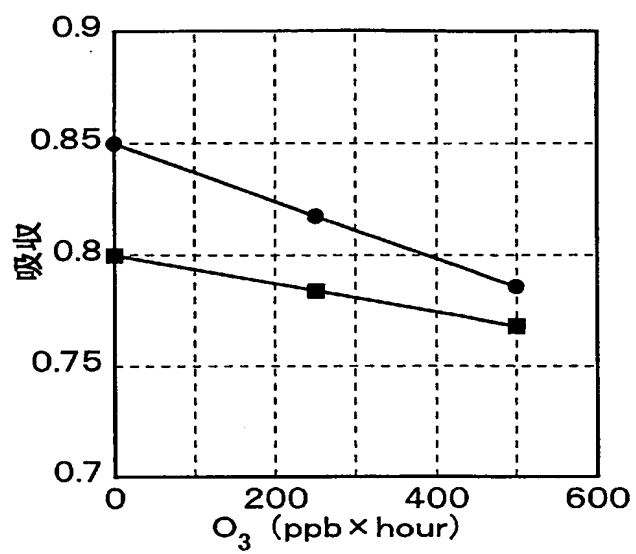
101…発光部、102…検知素子、103…受光部、104…変換増幅部、105…A/D変換部、106…出力検出部、121…多孔体、122…孔、123…検知剤、221…ガス選択透過膜。

【 図 1 】

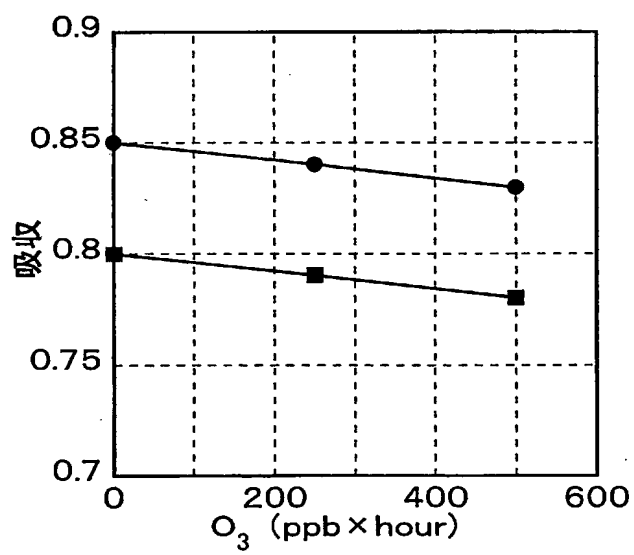


【 図 2 】

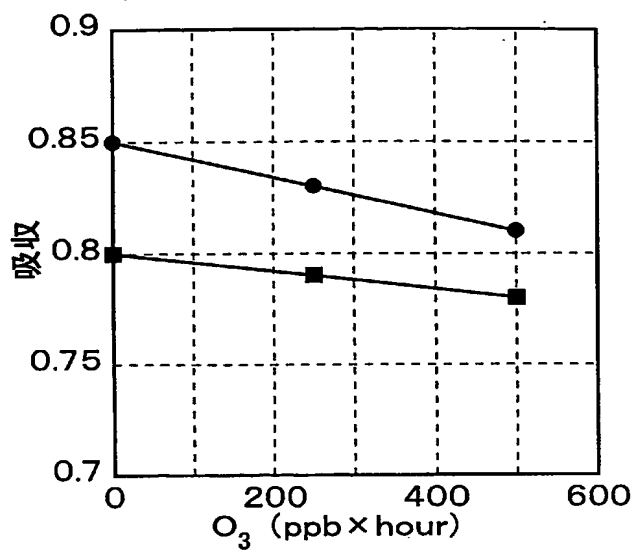




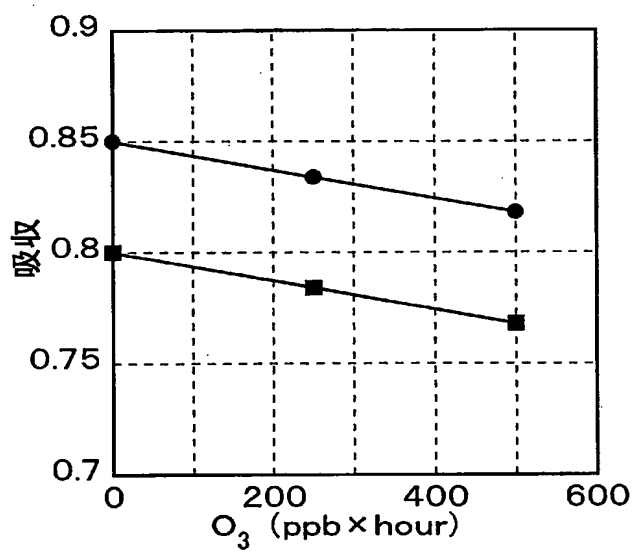
【图 4】

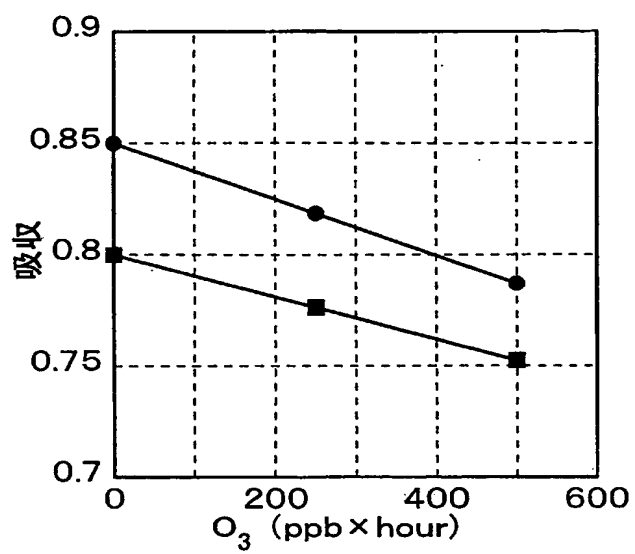


【图 5】

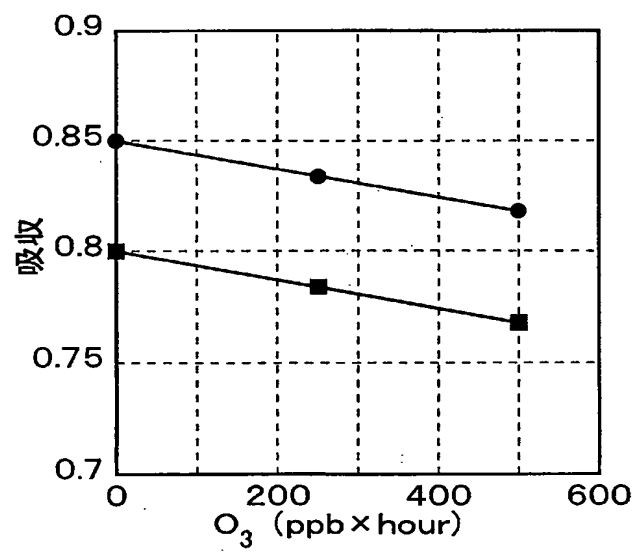


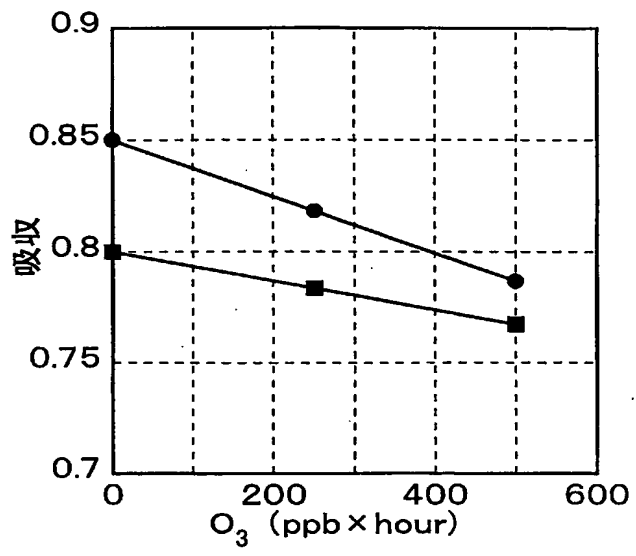
【图 6】



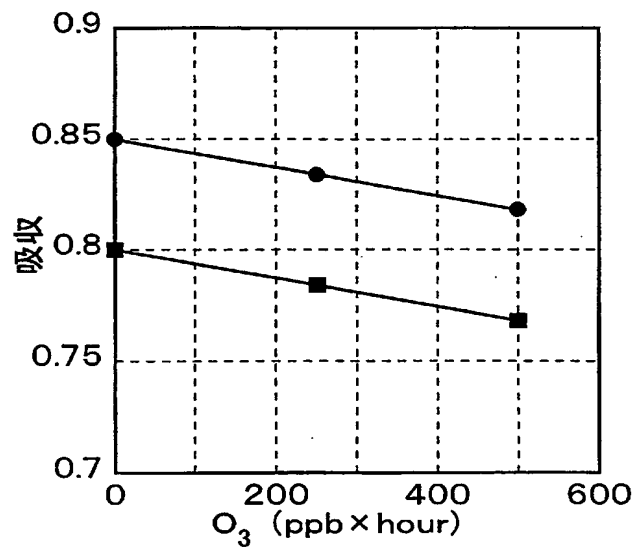


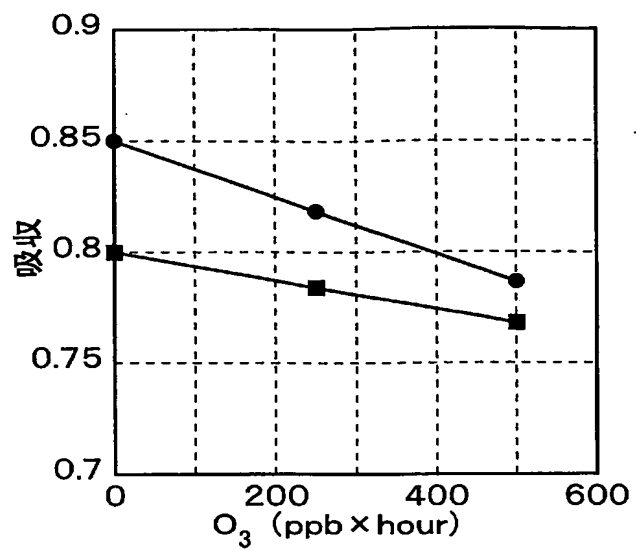
【图 8】



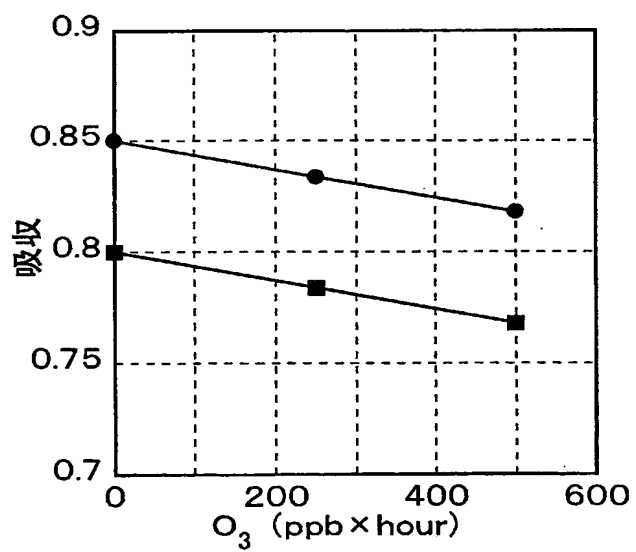


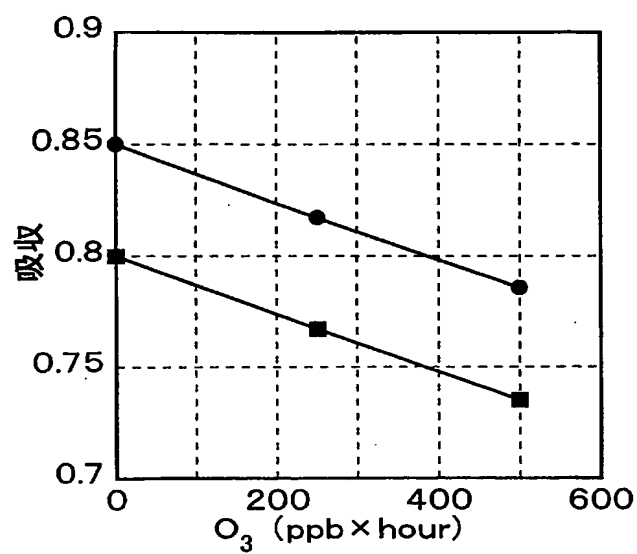
【 図 10 】



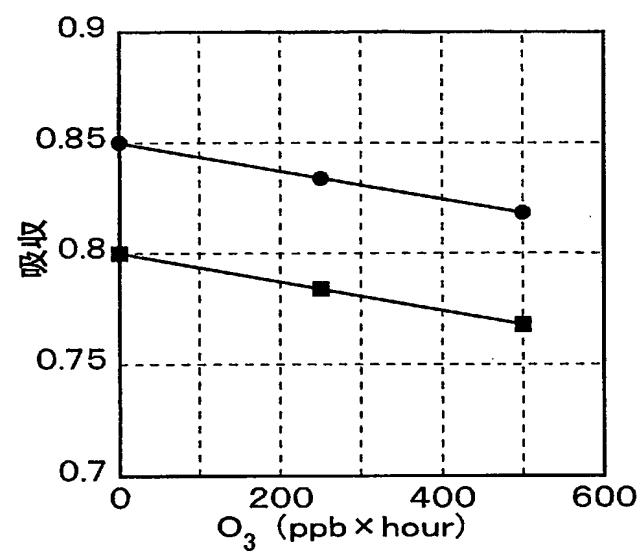


【图 1 2】

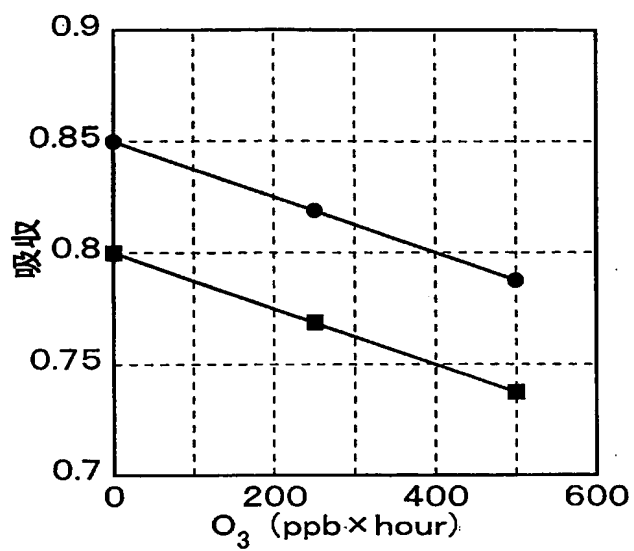




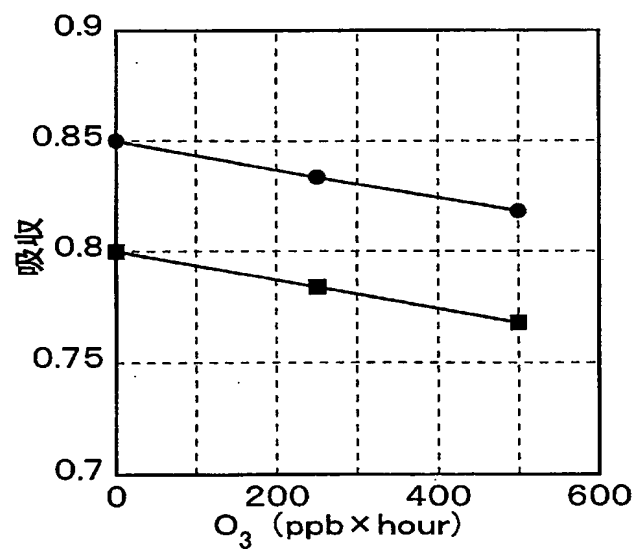
【圖 1 4】

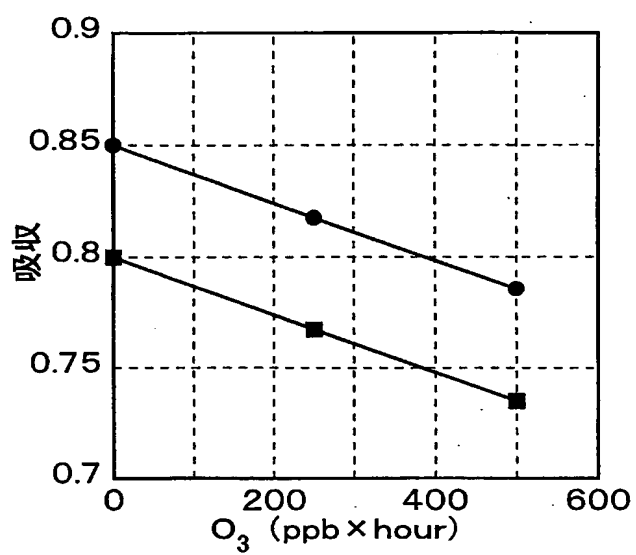


【图 15】

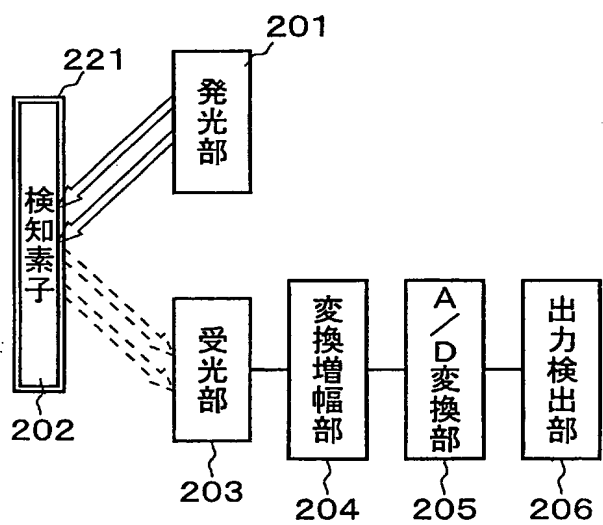


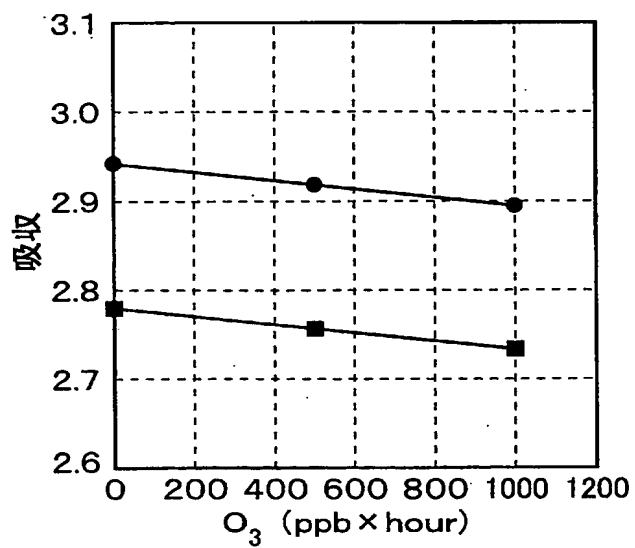
【图 16】



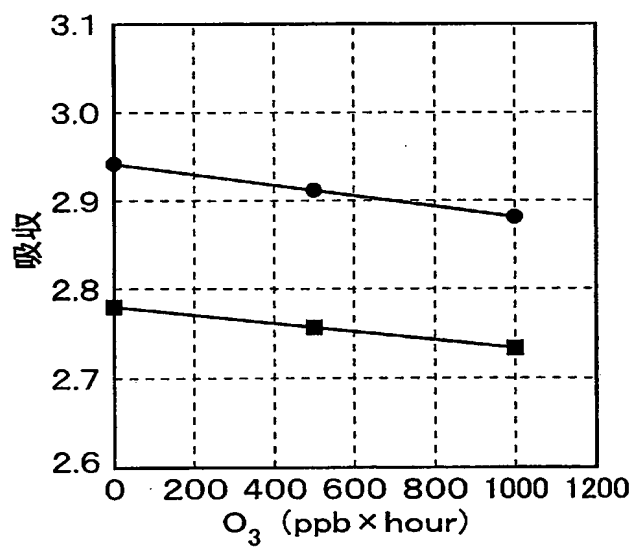


【図 18】





【 図 2 0 】



【要 約】

【課題】 二酸化窒素ガスによる妨害を抑制した状態で、かつ蓄積的な使用が可能な状態で、より簡便に精度良くオゾンガスの測定ができるようにすることを目的とする。

【解決手段】 検知素子 102 を、平均穴径が $4\text{ }\mu\text{m}$ の複数の微細な孔 122 を備えた多孔質ガラスである多孔体 121 と、孔 122 内に設けられた検知剤 123 と、多孔体 121 の表面を覆うように形成されたプラスチック被膜からなる選択透過膜 124 とから構成する。選択透過膜 124 は、例えば、ポリアクリロニトリルや PMMA などのビニル基を含む鎖状分子からなる化合物を単量体とした有機高分子から構成されたものであり、膜厚 $0.05\text{ }\mu\text{m}\sim 1\text{ }\mu\text{m}$ 程度に形成された状態とする。

【選択図】 図 1

0 0 0 0 0 4 2 2 6

19990715

住所変更

5 9 1 0 2 9 2 8 6

東京都千代田区大手町二丁目3番1号

日本電信電話株式会社

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/014689

International filing date: 10 August 2005 (10.08.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2005-215564
Filing date: 26 July 2005 (26.07.2005)

Date of receipt at the International Bureau: 15 September 2005 (15.09.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☒ FADED TEXT OR DRAWING

☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☒ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☒ GRAY SCALE DOCUMENTS

☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.